

Идентификация примесей в тетраakis(трифторфосфине) никеля с использованием метода хромато-масс-спектрометрии

А.Ю. Созин*, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

*Адрес для переписки: Созин Андрей Юрьевич, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 17 августа 2018 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые проведено исследование примесного состава паровой и жидкой фазы коммерческого образца тетраakis(трифторфосфина) никеля (**ТТФН**), полученного по реакции никеля и фторида фосфора (III). Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором. Разработана система пробоотбора, позволяющая проводить анализ паровой и жидкой фазы вещества. Для разделения компонентов смеси использовали кварцевую капиллярную колонку DB-5MS 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм с неподвижной фазой метилсилоксаном, содержащем 5 % фенильных групп. Показано, что ее применение позволяет разделять примеси в ТТФН как с низкими, так и с достаточно высокими относительно основного компонента температуры кипения. Идентификацию примесей проводили сравнением их экспериментальных масс-спектров, полученных в режиме регистрации полного ионного тока в диапазоне сканирования масс 12–450 а.е.м. с данными базы NIST. В образце ТТФН идентифицированы примеси фторида фосфора (III), дихлорметана, бензола, углеводородов C₆–C₈. Коэффициенты подобия масс-спектров этих веществ относительно библиотечных составили 0.85–0.98. Идентифицированы примеси Ni(PF₃)₃(PF₂C₂H₅) и Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅), масс-спектры которых отсутствуют в библиотеке NIST. Идентификация этих веществ проведена, исходя из предположения, что они являются продуктами взаимодействия вещества – основы ТТФН с примесными компонентами смеси. Для этого сравнивали масс-спектры этих веществ и ТТФН с дальнейшим восстановлением их структуры по осколочным ионам. Впервые получены и описаны масс-спектры Ni(PF₃)₄, Ni(PF₃)₃(PF₂C₂H₅) и Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅).

Ключевые слова: тетраakis(трифторфосфин) никеля, примеси, идентификация, хромато-масс-спектрометрия, капиллярная колонка.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 3, pp. 253-258

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.010

Identification of impurities in tetrakis(trifluorophosphine) nickel using the gas chromatography-mass spectrometry method

A.Iu. Sozin, O.Iu. Chernova, T.G. Sorochkina, O. Iu. Troshin, A.D. Bulanov

*G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, Tropinina Str., 49*

*Corresponding author: Andrei Yu. Sozin, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Submitted 17 August 2018

The impurity composition of the vapor and liquid phase of a commercial sample of tetrakis(trifluorophosphine) nickel (TTFN) obtained by the reaction of nickel and phosphorus (III) fluoride was carried out for the first time by the method of gas chromatography-mass spectrometry. The analysis was performed using Agilent 6890/5973N chromatograph-mass spectrometer with a quadrupole mass analyzer. A sampling system has been developed that allowed the analysis of the vapor and liquid phase of the substance. To separate

the components of the mixture, a quartz capillary column DB-5MS 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m with a fixed phase methylsiloxane, containing 5% phenyl groups, was used. It was shown that its use made it possible to separate the impurities in both the low and the high boiling point components with respect to the main component. The identification of impurities was carried out by comparing their experimental mass spectra, obtained in the mode of recording the total ion current in the 12–450 amu mass scanning range, with the NIST database. In the sample of TTFN, the impurities of phosphorus (III) fluoride, dichloromethane, benzene, and C₆–C₈ hydrocarbons were identified. The coefficients of similarity of the mass spectra of these substances with respect to the library materials were in the range of 0.85 – 0.98. The impurities of Ni(PF₃)₃(PF₂C₂H₅) and Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅), whose mass spectra were absent from the NIST library, were also identified. The identification of these substances assumed that they were the products of the interaction of the substance – the base of the TTFN with the impurity components of the mixture. In this case, the mass spectra of these substances and TTFN were compared with the further reconstruction of their structure by the fragment ions. The mass spectra of Ni(PF₃)₄, Ni(PF₃)₃(PF₂C₂H₅) and Ni(PF₃)₃(PF₂OC₂H₅) were first obtained and described.

Keywords: tetrakis(trifluorophosphine) nickel, impurities, identification, gas chromatography-mass spectrometry, capillary column.

Введение

Тетраakis(трифторфосфин) никеля Ni(PF₃)₄ (ТТФН) является перспективным исходным веществом для получения высокочистого никеля. Это соединение также находит применение для разделения стабильных изотопов ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶¹Ni, ⁶²Ni, ⁶⁴Ni с использованием метода центрифугирования [1]. Особый интерес вызывают перспективы использования β-радиоактивного изотопа ⁶³Ni, получаемого из изотопа ⁶²Ni, для изготовления бета-вольтаических источников тока (атомных батарей) [2]. Важной характеристикой материалов, оказывающей влияние на их функциональные свойства, является химическая чистота. Одним из наиболее вероятных источников примесей в никеле естественного и модифицированного изотопного состава является используемый для его получения ТТФН. Данных по исследованию примесного состава Ni(PF₃)₄ в литературе нами не обнаружено. Поэтому изучение примесного состава Ni(PF₃)₄ является актуальной задачей и представляет интерес для разработки эффективных методик его очистки.

Перспективным методом исследования молекулярного примесного состава ТТФН является хромато-масс-спектрометрия. К его важным достоинствам относятся возможность быстрой и надежной идентификации примесей различных классов веществ, высокая чувствительность их определения. Применение его может позволить получить важную информацию о природе примесей в ТТФН.

Целью настоящей работы является идентификация примесей в Ni(PF₃)₄ с использованием метода хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

В работе исследовали примесный состав ТТФН, синтезированного по реакции взаимодействия никеля с фторидом фосфора (III) при повышенном давлении [3]. ТТФН при нормальных условиях представляет собой бесцветную, устойчивую на воздухе, жидкость с температурой кипения 71 °С [4, 5]. При анализе подобных ТТФН двухфазных систем, состав и концентрации примесей в паро-

вой и жидкой фазах могут существенно отличаться, что способно влиять на возможности и результаты идентификации в нем примесей. Поэтому для его анализа использовали вакуумную систему, позволяющую осуществлять пробоотбор паровой и жидкой фаз вещества.

Принципиальная схема установки для анализа ТТФН приведена на рис. 1. Она включает в себя аналитический прибор – хромато-масс-спектрометр

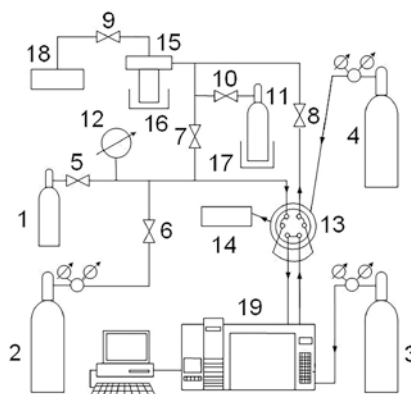


Рис. 1. Схема установки для анализа Ni(PF₃)₄. 1 – ампула с образцом Ni(PF₃)₄, 2 – баллон с промывочным газом системы пробоотбора, 3 – баллон с газом-носителем, 4 – баллон с обдувочным газом крана-дозатора, 5–10 – вакуумные краны, 11 – приемный баллон для Ni(PF₃)₄, 12 – образцовый вакуумметр, 13 – кран-дозатор Valco, 14 – блок регулирования расхода обдувочного газа крана-дозатора, 15 – криоконденсатор, 16, 17 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 18 – форвакуумный насос, 19 – хромато-масс-спектрометр

Fig. 1. Scheme of the installation for the analysis of Ni(PF₃)₄. 1 – ampoule with Ni(PF₃)₄ sample, 2 – balloon with flushing gas of the sampling system, 3 – balloon with carrier gas, 4 – balloon with blowing gas of the dispenser, 5–10 – vacuum valves, 11 – receiving cylinder for Ni(PF₃)₄, 12 – vacuum gauge, 13 – Valco dosing device, 14 – flow control unit with a purge gas-dispenser tap, 15 – cryocondensator, 16, 17 – Dewar vessel with liquid nitrogen, 18 – forvacuum pump, 19 – gas chromatograph-mass spectrometer

Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором и систему дозирования, выполненную из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T внешним диаметром 6 мм, внутренним диаметром 4 мм и мембранные краны 5–10 (ТУ 14-ЗР-09-94). Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5 13, функционировавшим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80), его расход составлял 10 мл/мин. Кран-дозатор соединяли с вакуумной системой пробоотбора, которая имела выход для подсоединения ампулы 1 с исследуемым образцом и включала образцовый вакуумметр 12 класса точности 0.6, криоконденсатор 15, форвакуумный насос 18 и приемный баллон 11.

Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении до 0.09 атм. Напуск ТТФН из ампулы осуществляли при открытом кране 5 и закрытых 6, 7, 8. После ввода пробы в хромато-масс-спектрометрическую систему краны 7, 8 открывали и переводили остаток ТТФН в криоконденсатор 15. После завершения анализа закрывали краны 7, 8 и 9, открывали 10 и переводили ТТФН из криоконденсатора в приемный баллон.

При отборе паровой фазы ампулу с образцом располагали вентилем вверх, при анализе жидкой фазы ее переворачивали. Напуск жидкости осуществляли по показанию вакуумметра, избегая ее перелива в систему дозирования.

Для хроматографического разделения компонентов пробы использовали кварцевую капиллярную колонку DB-5MS 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм с неподвижной фазой метилсилоксаном, содержащем 5 % фенильных групп. В качестве газа-но-

сителя использовали высокочистый гелий марки 70 (ТУ 0271-001-45905715-02), его линейная скорость в колонке составляла 30 см/с. Разделение примесей проводили при следующих условиях: начальная температура колонки 30 °С в течении 10 минут, затем ее повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С и выдерживали при этой температуре до окончания анализа. Во время выхода максимальной концентрации основного компонента (с 1.48 до 1.55 минут) отключали напряжение на ионном источнике для исключения перегорания катода. Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами с энергией 70 эВ в диапазоне сканирования масс 12–450 а.е.м. Напряжение на электронном умножителе составляло 1435 В. Температура источника ионов составляла 150 °С, квадрупольного фильтра масс – 106 °С, интерфейса – 200 °С. Идентификацию примесей проводили путем сравнения их масс-спектров с библиотечными из базы данных NIST.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 приведены хроматограммы ТТФН, полученные при анализе его паровой и жидкой фаз. Из их сравнения видно, что число хроматографических пиков, имеющих существенное отношение сигнал/шум и позволяющих получить надежные масс-спектры примесей, отличаются. Так, на хроматограмме образца паровой фазы, в отличие от жидкой, присутствуют пики 2, 3, 7 и 8 с временами удерживания 1.82, 1.94, 2.79 и 2.84 мин. На хроматограмме образца жидкой фазы присутствуют высокоинтенсивные пики 5 и 7 с временем удерживания 2.81 и 3.00 мин. Такое качественное и количественное различие состава примесей связа-



Рис. 2. Хроматограмма паровой фазы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. 1 – PF_3 , 2 – CH_2Cl_2 , 3 – C_6H_{14} 2-метилпентан, 4 – C_6H_{14} 3-метилпентан, 5 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 6 – C_6H_6 , 7 – C_7H_{16} 2-метилгексан, 8 – C_7H_{16} 2,3-диметилпентан, 9 – C_7H_{16} 3-метилгексан, 10 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 11 – C_8H_{18} 3-этилгексан

Fig. 2. Chromatogram of the $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ vapor phase. 1 – PF_3 , 2 – CH_2Cl_2 , 3 – C_6H_{14} 2-methylpentane, 4 – C_6H_{14} 3-methylpentane, 5 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 6 – C_6H_6 , 7 – C_7H_{16} 2-methylhexane, 8 – C_7H_{16} 2,3-dimethylpentane, 9 – C_7H_{16} 3-methylhexane, 10 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 11 – C_8H_{18} 3-ethylhexane

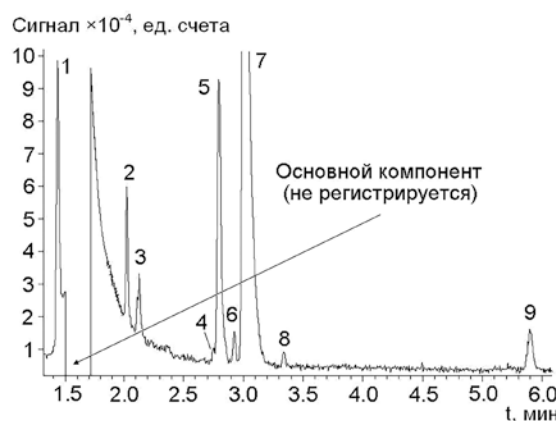


Рис. 3. Хроматограмма жидкой фазы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. 1 – PF_3 , 2 – C_6H_{14} 3-метилпентан, 3 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 4 – C_6H_6 , 5 – $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, 6 – C_7H_{16} 3-метилгексан, 7 – $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$, 8 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 9 – C_8H_{18} 3-этилгексан

Fig. 3. Chromatogram of the $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ liquid phase. 1 – PF_3 , 2 – C_6H_{14} 3-methylpentane, 3 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 4 – C_6H_6 , 5 – $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, 6 – C_7H_{16} 3-methylhexane, 7 – $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$, 8 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 9 – C_8H_{18} 3-ethylhexane

Таблица

Примеси, идентифицированные в ТТФН, их температуры кипения ($T_{\text{кип}}$), времена удерживания (t_r), молекулярные массы (Mr) и массовые числа (m/z)

Table

Impurities identified in TTFN, their boiling points (T_b), retention times (t_r), molecular masses (Mr) and mass numbers (m/z)

Примесь	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ [6]	t_r , мин	Mr , а.е.м. [6]	m/z
PF_3	-101.8	1.45	87.97	69
CH_2Cl_2	40.1, 41.6	1.82	84.93	84
C_6H_{14} 2-метилпентан	60.27	1.94	86.18	43
C_6H_{14} 3-метилпентан	63.28	2.03	86.18	57
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	68.74	2.13	86.18	57
C_6H_6	80.099	2.75	78.12	78
C_7H_{16} 2-метилгексан	90.05	2.79	100.21	43
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	Не найдена	2.81	420*	156
C_7H_{16} 2,3-диметилпентан	89.784	2.84	100.21	56
C_7H_{16} 3-метилгексан	91.8	2.92	100.21	43
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$	Не найдена	3.00	436*	172
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	98.43	3.34	100.21	43
C_8H_{18} 3-этилгексан	118.259	5.39	114.23	43

Примечание: * – расчетное значение.

$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)^+$, а с $m/z = 260$ и 348 при добавлении к ним фрагментов PF_3 . Атом кислорода в молекуле должен находиться в положении Р-О-С, а не в С-О-С. Об этом свидетельствует наличие пиков в масс-спектре с $m/z = 124$ и 143 , соответствующих ионам $\text{Ni}(\text{PFO})^+$ и $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{O})^+$.

Идентифицированные в ТТФН примеси приведены в таблице. В ней также указаны температуры кипения, молекулярные массы, времена удерживания и максимальные массовые числа в их масс-спектрах, для определения их в высокочувствительном SIM-режиме (селективном ионном детектировании). При проведении анализа в SIM-режиме все указанные примеси были обнаружены в паровой и в жидкой фазах.

Из таблицы видно, что в ТТФН установлено присутствие 13 примесных веществ, среди которых фторид фосфора (III), дихлорметан, бензол, углеводороды $\text{C}_6\text{--C}_8$ и алкилпроизводные тетракис(трифторфосфина) никеля. Все они идентифицированы в данном веществе впервые. Показано, что с помощью колонки DB-5MS при данных условиях разделения в ТТФН можно определять примеси как с низкими, так и с достаточно высокими температурами кипения и молекулярными массами. Примеси $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ($Mr = 410.57$ а.е.м [7]) несмотря на высокие молекулярные массы, элюируются из колонки быстрее многих других веществ. Это может быть следствием достаточно высокой их летучести.

Наличие в ТТФН установленных примесей, скорее всего, может быть связано с поступлением их в процессе синтеза из исходных веществ и ма-

териалов аппаратуры. Также вероятным источником углеводородов, особенно высокомолекулярных, являются масла компрессорного оборудования на установке для синтеза. Вероятным механизмом появления примесей алкилпроизводных ТТФН может являться взаимодействие примесей углеводородов (при их крекинге с участием Ni как катализатора) с $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ на стадии его синтеза при повышенных температуре и давлении.

Заключение

Впервые с использованием метода хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация примесей в ТТФН. В нем установлено присутствие примесей фторида фосфора(III), дихлорметана, бензола, углеводородов $\text{C}_6\text{--C}_8$, алкилпроизводные ТТФН. Все они идентифицированы в данном веществе впервые. Впервые получены и описаны масс-спектры $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2017-2019 годы, № темы 0095-2016-0004 и № 0095-2018-0008.

Acknowledgements

The work was done according to the Program of Fundamental Scientific Research of Governmental Academy of Sciences for 2017-2019, topics No. 0095-2016-0004 and № 0095-2018-0008.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изотопы: свойства, получение, применение / [под ред. В.Ю. Баранова]. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т. 1. 600 с.
2. Пат. РФ 2313149. МПК G21G1/06. Способ получения радионуклида никель-63 / Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А. Заявл. 20.06.2006; опубл. 20.12.2007. Бюл. № 5. 5 с.
3. Руководство по неорганическому синтезу / [под ред. Г. Брауэра]. М.: Мир, 1986. Т. 6. 360 с.
4. Cheltsov A.N., Sosnin L.Yu., Khamylov V.K. Centrifugal enrichment of nikel isotopes and their application to the development of new technologies // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. V. 299. P. 981–987.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.
6. Справочник химика / [под ред. Б.П. Никольского]. Л.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
7. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.

REFERENCES

1. Baranov V.Iu. *Izotopy: svoystva, poluchenie, primeneniye* [Isotopes: properties, production, application]. Moscow: FIZMATLIT Publ., 2005. Vol. 1. 600 p. (In Russian).
2. Pustovalov A.A., Tikhomirov A.V., Tsvetkov L.A. *Sposob polucheniia radionuklida nikel'-63* [Method for obtaining nickel-63 radionuclide]. Patent RF, no. 2313149, 2007 (in Russian).
3. Brauer G. *Rukovodatvo po neorganicheskomu sintezu* [Guide to inorganic synthesis]. Moscow: Mir Publ., 1986. Vol. 6. 360 p. (In Russian).
4. Cheltsov A.N., Sosnin L.Yu., Khamylov V.K. Centrifugal enrichment of nikel isotopes and their application to the development of new technologies. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2014, vol. 299, pp. 981–987. doi: 10.1007/s10967-013-2755-9
5. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchei khimii* [Fundamentals of general chemistry]. Moscow: Khimia Publ., 1973. 688 p. (in Russian).
6. Nikol'skii B.P. *Spravochnik khimika* [Chemical handbook]. Leningrad: Khimia Publ., 1964. Vol. 2. 1168 p. (In Russian).
7. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochro V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: reference book]. Moscow: Drofa Publ., 2008. 685 p. (in Russian).